第 51 卷 第 9 期 2015 年 9 月 第1049-1058页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.9 Sep. 2015 pp.1049-1058

Zr含量对Nb-Ti-Si基超高温合金组织及抗氧化性能的影响*

曾宇翔[1)] 郭喜平[1)] 乔彦强[1)] 聂仲毅[2)]

1) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

2) 中钢集团西安重机有限公司, 西安 710077

摘 要 采用真空非自耗电弧熔炼法制备了成分为Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-xZr (x=0, 0.5, 1, 2, 4和8, 原子分数, %)的合金, 研究了Zr含量对合金电弧熔炼态组织及高温抗氧化性能的影响. 结果表明, 6种不同Zr含量的合金均由Nb固溶体和γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ (X为Ti, Hf, Cr 和 Zr)组成, 添加Zr并未改变合金的相组成, 但随着Zr含量增加, 合金中初生γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$的尺寸增大, 含量提高. 对不同Zr含量合金在1250 ℃分别氧化1~50 h发现, 随着Zr含量的增加, 合金氧化膜黏附性及致密性均得到显著改善, Zr含量较高的合金(x=4和8)氧化50 h后, 氧化膜出现明显的分层现象: 最外层为致密的单相TiO$_2$层, 中间层主要由ZrO$_2$, TiNb$_2$O$_7$和TiO$_2$组成, 而内层主要由Si的氧化物组成. 随着合金中Zr含量增加, 氧化膜厚度及单位表面积的氧化增重均显著降低, 抗氧化性能得到明显改善.

关键词 Nb-Ti-Si基超高温合金, 相组成, 显微组织, 高温氧化

中图法分类号 TG146.4 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)09-1049-10

EFFECT OF Zr ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND OXIDATION RESISTANCE OF Nb-Ti-Si BASE ULTRAHIGH-TEMPERATURE ALLOYS

ZENG Yuxiang [1)], *GUO Xiping* [1)], *QIAO Yanqiang* [1)], *NIE Zhongyi* [2)]

1) State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi′an 710072

2) Sinosteel Xi′an Heavy Machinery Co. Ltd., Xi′an 710077

Correspondent: GUO Xiping, professor, Tel: (029)88494873, E-mail: xpguo@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51371145, 51431003, U1435201 and 51401166)

Manuscript received 2015-02-02, in revised form 2015-04-20

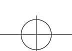
ABSTRACT Nb-Ti-Si base in situ composites which consist of Nb solid solution (Nbss) and silicides (α-Nb$_5$Si$_3$, β-Nb$_5$Si$_3$, γ-Nb$_5$Si$_3$ and/or Nb$_3$Si) phases, have shown great potential as alternative materials to Ni-based superalloys due to their high melting points (beyond 1700 ℃), good formability, low density (6.6~7.2 g/cm^3) and high strength. However, a major hindrance to the applications of these alloys at elevated temperatures is their poor oxidation resistance. Alloying is an effective method to improve the integrated properties of the alloys, especially for the oxidation resistance. Up to now, many beneficial elements such as Ti, Al, Cr and Sn have been employed to ameliorate their oxidation resistance. Nevertheless, there is no systematic and comprehensive investigation on the effect of Zr contents on the microstructure and oxidation behavior of the alloys based on Nb-Ti-Si system. The aim of this work is to clarify the effects of Zr contents on phase selection, microstructure and high temperature oxidation resistance of Nb-Ti-Si based alloys in detail. The constituent phases, microstructure and composition of the al-

* 国家自然科学基金项目51371145, 51431003, U1435201和51401166资助

收到初稿日期: 2015-02-02, 收到修改稿日期: 2015-04-20

作者简介: 曾宇翔, 女, 1990年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00092



loys under as-cast state and after oxidation were investigated by OM, XRD, SEM and EDS. Thus, six Nb-Ti-Si base ultrahigh-temperature alloys with compositions of Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-*x*Zr (*x*=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, atomic fraction, %) were prepared by vacuum non-consumable arc-melting. The results show that the alloys with different Zr contents are mainly composed of Nbss and γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ (X represents Ti, Hf, Cr and Zr). However, the addition of Zr has an obvious affect on the microstructure of Nb-Ti-Si base alloys. Both the sizes and amounts of primary γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ increase with increase in Zr contents. Alloys with different Zr contents were oxidized at 1250 ℃ for 1~50 h, respectively. It is found that both adhesion and compactness of the scales are improved effectively by increase in Zr contents. The scales of alloys with higher Zr contents (*x*=4 and 8) after oxidation for 50 h show an obvious layered structure: the outmost layer is only composed of TiO_2, the middle layer mainly consists of ZrO_2, $TiNb_2O_7$ and TiO_2, and the inner layer is mainly comprised of Si-rich oxides. The mass gain per unit area and the thickness of the scale after oxidation decrease with increase in Zr contents in the alloys, indicating that the addition of Zr can improve the oxidation resistance of the alloys significantly.

KEY WORDS Nb-Ti-Si base ultrahigh-temperature alloy, phase constituent, microstructure, high temperature oxidation

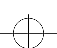
随着航空航天技术的飞速发展, 要求热端结构材料可以在高于1150 ℃的条件下工作, 而传统的Ni基单晶高温合金由于自身熔点的限制已不能满足该使用需求, 故研究新一代可替代Ni基单晶高温合金的高温结构材料势在必行[1~3]. Nb-Ti-Si基超高温合金以其熔点高、密度低、高温强度高和抗蠕变性能好等优点成为最有潜力的材料之一[3~6]. 然而, Nb-Ti-Si基超高温合金的抗氧化性能较差, 容易发生Pesting氧化, 这成为限制其发展及应用的主要障碍之一[1~3,7].

通过合金化的方法可以有效提高Nb-Ti-Si基超高温合金的抗氧化性能[1~3,7~10]. 目前, 常见的能改善该合金体系高温抗氧化性能的合金化元素有Al, B, Cr和Sn等[8]. Wang等[7]及Zhang和Guo[8]发现, 合金化元素B对改善Nb-Ti-Si基超高温合金的高温抗氧化性能具有明显的作用. 文献[11~15]指出, 在合金中添加适量Cr可促进Laves相Cr_2Nb的生成, 从而提高合金的抗氧化性能. 添加Sn可有效抑制Nb-Si基合金在中温时发生Pesting氧化现象[16~19]. Zr作为高熔点及活性元素, 是高温结构材料中常见的合金化元素之一. 在Al-Mg-Si合金中添加Zr能使合金晶粒明显细化, 初生枝晶的尺寸减小, 并促进细小金属间化合物相更加均匀分布[20]. Zr在Mo-Si-B基超高温合金中也具有有益的合金化作用, 能促进合金在氧化过程中快速生成具有保护性的氧化膜, 从而有效提高合金的抗氧化性能[21,22]. 此外, Zr的氧化物ZrO_2是高温合金叶片热障涂层的主要原材料之一[23]. 近年来, 有研究[24,25]利用Zr来改性Nb-Ti-Si基超高温合金表面的硅化物涂层, 发现经1250 ℃氧化100 h后, 形成致密完整的由TiO_2和SiO_2组成的混合氧化膜(含有少量ZrO_2颗粒), 可有效保护合金. Tian等[26]研究Nb-Ti-Si基合金中Zr含量的影响时发现, 合金中Nb固溶体(Nbss)和硅化物的硬度均随Zr含量的增加而增大, 同时室温下合金的屈服强度与Zr含量呈线性递增关系, 而合金的室温断裂韧性则随着Zr含量的增加先升高后降低. 然而在Nb-Ti-Si基超高温合金中, Zr的合金化作用还没有被充分认识, 特别是在合金的高温氧化行为方面. 因此, 本工作将较系统地研究Zr含量对Nb-Ti-Si基超高温合金组织及高温抗氧化性能的影响.

1 实验方法

选用高纯Nb块、Si块、Cr块、Al块、一级海绵Ti和高纯Zr颗粒制备质量均为200 g的6种不同Zr含量的合金锭, 其成分为Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-*x*Zr (*x*=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 原子分数, %). 为了便于描述, 用*x*Zr (*x*=0, 0.5, 1, 2, 4, 8)来表示这6种合金. 将原材料酸洗或碱洗, 然后用纯水清洗干净、晾干, 按配比称量好, 放入自制真空非自耗电弧熔炼炉的水冷Cu坩埚中进行熔炼. 每个合金锭都经6次反复熔炼, 每次熔炼的最后时刻加电磁搅拌, 以保证成分均匀. 采用电火花线切割法从各个钮扣锭上相同位置处切取8 mm×8 mm×8 mm的立方块试样, 用于电弧熔炼态组织分析及恒温氧化实验. 用SiC水砂纸将试样表面逐级打磨, 然后在无水乙醇中超声波清洗、吹干, 并对试样进行称重和测量表面积. 在自制的高温氧化炉内进行静态氧化, 氧化温度1250 ℃, 氧化时间分别为1, 5, 10, 20和50 h, 在试样随炉冷却后分别测得其氧化增重.

采用PM-G3型金相显微镜(OM)测量氧化膜20个不同位置处的厚度, 然后取平均值. 采用X′Pert PRO 型X射线衍射仪 (XRD) 和配有能谱仪 (EDS)



的 MIRA 3 型扫描电镜 (SEM) 对电弧熔炼态试样及其氧化后的组织、成分及相组成进行观察与分析. 背散射电子像(BSE)选用参数为: 加速电压20 kV, 电流12 mA.

2 实验结果与讨论

2.1 相组成和显微组织

图1为6种不同Zr含量Nb-Ti-Si基合金电弧熔炼态的XRD谱, 表1为合金中各相成分的EDS分析结果. 可见, 6种合金均由Nbss和γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ (X为Ti, Hf, Cr, Zr)相组成, 而没有出现α-(Nb, X)$_5$Si$_3$或β-(Nb, X)$_5$Si$_3$, 这是由于Hf$_5$Si$_3$和Zr$_5$Si$_3$均具有六方$D8_8$的晶体结构, 与γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$的晶体结构相同[26], 所以添加Hf和Zr有利于γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$的形成. EDS分析结果表明, 在8Zr合金中, γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$相中的Zr含量高达15.5%, 而Nbss相中的Zr含量仅为2.2% (表1), Zr主要固溶在γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$相中并取代Nb原子的位置.

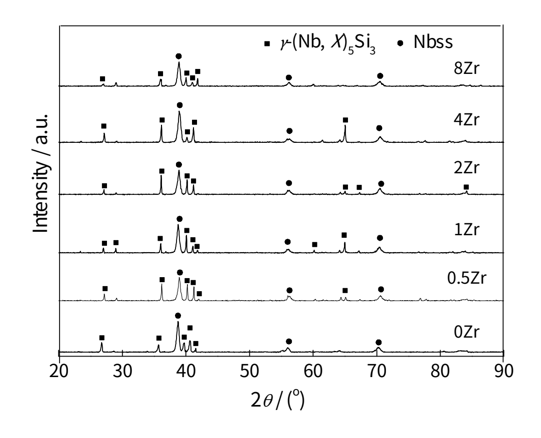


图1 Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-xZr合金在电弧熔炼态的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of the as-cast Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-xZr alloys (0Zr, 0.5Zr, 1Zr, 2Zr, 4Zr and 8Zr represent x=0, x=0.5, x=1, x=2, x=4 and x=8 alloys, respectively. Nbss is Nb solid solution)

图2为6种不同Zr含量Nb-Ti-Si基合金电弧熔炼态组织的BSE像. 由图可见, 0Zr和0.5Zr合金具有近共晶成分组织, 其中典型Nbss/γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$共晶组织的面积分数均大于90%, 且其呈花瓣状, 尺寸细小. 当合金中Zr含量增加到1%和2%时, 共晶组织所占比例分别降低到约86%和82%; 而在4Zr和8Zr合金中共晶组织含量仅分别约为75%和73%, 表明随着Nb-Ti-Si基超高温合金中Zr含量的增加, 其共晶点向低Si含量方向移动.

此外, 随着合金中Zr含量的增加, 组织中初生γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$含量和形貌均发生明显变化, 如图2所示. 由图2a和b可见, 0Zr和0.5Zr合金中初生γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$含量较少, 其尺寸大都在25~100 μm之间, 分布在Nbss/γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$共晶团之间. 而1Zr和2Zr合金中的初生γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$则为细长的板条状, 尺寸约在30~180 μm之间. 4Zr和8Zr合金中的初生γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$则呈现出典型的六边形形貌, 尺寸在60~270 μm之间. 6种不同Zr含量的合金中, 在Nbss枝晶间均存在衬度较暗的组织 (图2e), 综合EDS和SEM分析结果, 可认定该组织为一种三相低熔点共晶. Li和Guo[27]在研究Nb-Ti-Si基合金定向凝固组织时, 在糊状区的横截面组织中也发现了类似的三相共晶组织, 经EDS分析确定其为Cr$_2$Nb/Nbss/γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$.

2.2 高温抗氧化性能

2.2.1 *氧化动力学曲线*　一般而言, 氧化时间-氧化增重曲线和氧化时间-氧化膜厚度曲线都是常用的氧化动力学表征方式. 图3为不同Zr含量合金在1250 ℃静态氧化后的氧化时间-氧化增重动力

表1 0Zr, 2Zr和8Zr合金中各相成分的EDS分析

Table 1 EDS analysis of chemical compositions of Nbss and γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ in 0Zr, 2Zr and 8Zr alloys

(atomic fraction / %)

Alloy	Phase	Nb	Ti	Si	Cr	Al	Hf	Zr
0Zr	Nbss	69.4	19.8	1.7	5.1	3.0	1.0	–
	γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$	41.5	17.3	33.9	1.2	2.2	3.9	–
2Zr	Nbss	60.7	24.1	1.6	8.3	3.1	1.8	0.4
	γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$	40.1	15.0	35.1	0.4	2.5	3.9	3.0
8Zr	Nbss	66.8	20.4	1.5	4.5	3.1	1.5	2.2
	γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$	25.9	16.0	34.9	0.7	3.0	4.0	15.5

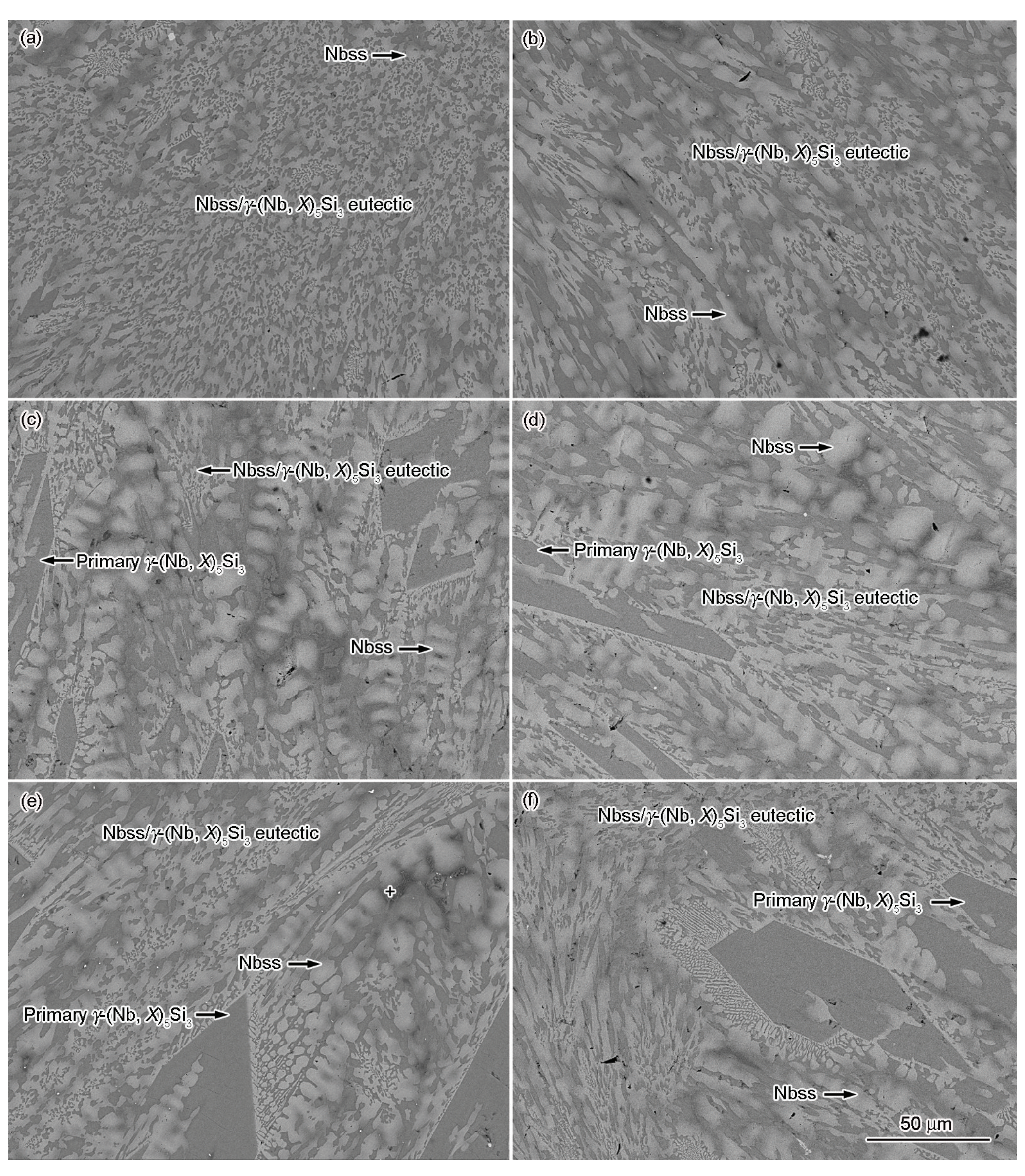


图2 不同Zr含量Nb-Ti-Si基合金电弧熔炼态组织的BSE像

Fig.2 BSE images of the as-cast 0Zr (a), 0.5Zr (b), 1Zr (c), 2Zr (d), 4Zr (e) and 8Zr (f) alloys (The plus symbol in Fig.2e indicates a three-phase eutectic zone with low melting point)

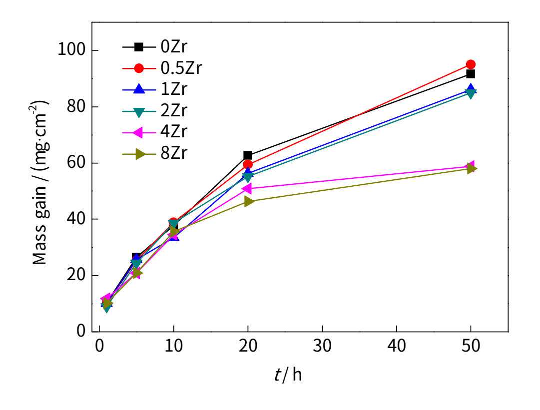


图3 不同Zr含量合金在1250 ℃的等温氧化动力学曲线

Fig.3 Isothermal oxidation kinetics curves of alloys with different Zr contents at 1250 ℃ (t—time)

学曲线. 由图可知, 6种合金在1250 ℃的氧化动力学曲线大致为抛物线型. 由于0Zr和0.5Zr合金、1Zr和2Zr合金以及4Zr和8Zr合金的氧化规律分别大致接近, 下面将以0Zr, 2Zr和8Zr合金为代表对其氧化行为进行分析. 当氧化时间小于10 h时, 6种合金的氧化增重规律相似, 与0Zr合金相比, Zr含量较高的8Zr合金的氧化增重略有减小, 表明Zr的添加及Zr含量增加对Nb-Ti-Si基超高温合金在短时间内氧化性能的提高并不明显. 然而, 氧化时间延长到20 h时, 0Zr, 2Zr和8Zr合金的氧化增重分别为62.71, 55.23和46.34 mg/cm^2, 表明氧化时间较长时, Zr含量增加对Nb-Ti-Si基超高温合金抗氧化性能有较明显的改善作用. 尤其是当氧化时间延长至50 h时,

0Zr 合金氧化增重为 94.99 mg/cm^2, 而 8Zr 合金的氧化增重仅为 58.03 mg/cm^2, 约为 0Zr 合金氧化增重的 60%, 可见, Zr 含量增加能明显提高 Nb-Ti-Si 基超高温合金的长时抗氧化性能. 此外, 0Zr, 0.5Zr, 1Zr, 2Zr, 4Zr 和 8Zr 合金在 1250 ℃氧化后的氧化时间-单位面积氧化增重曲线的抛物线速率常数分别为 89.9, 85.4, 83.9, 82.2, 57.7 和 59.2 mg^2/(cm^4·s), 表明随着 Zr 含量增加, Nb-Ti-Si 基超高温合金的抗氧化性能得到明显改善, Zr 含量较高的 4Zr 和 8Zr 合金的抗氧化性能更好.

2.2.2 *氧化膜的宏观形貌与微观组织*　不同 Zr 含量合金在 1250 ℃氧化 1 h 后, 氧化膜均发生剥落且有破碎现象, 氧化 5 h 后, 因氧化膜内层比较疏松, 在剥落氧化膜附近还可观察到一些粉末状物质; 随着氧化时间的延长, 在氧化 10 和 20 h 后, 剥落的外层氧化膜比较致密, 且周围不出现粉末状物质; 在氧化 50 h 后(图 4), 只有 0Zr, 0.5Zr, 1Zr 及 2Zr 合金的氧化膜发生剥落, 而 4Zr 和 8Zr 合金的氧化膜与基体结合良好, 并没有发生剥落.

将氧化膜研磨成粉末进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示. 结合 EDS 分析可知, 在 1250 ℃氧化 1, 5, 10 和 20 h 后, 6 种 Zr 含量合金的氧化膜具有相似的相组成, 均主要由 $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, TiO_2 和 Nb_2O_5 组成. 其中, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 是一种亚稳的中间相, 随着氧化时间的延长, 该相有向 $TiNb_2O_7$ 转变的趋势, 其反应式为[10]:

$$5Nb_2O_5 + 2TiO_2 \rightarrow Ti_2Nb_{10}O_{29} \tag{1}$$

$$Ti_2Nb_{10}O_{29} + 3TiO_2 \rightarrow 5TiNb_2O_7 \tag{2}$$

图 6a, c 和 e 所示分别为 0Zr, 2Zr 和 8Zr 合金在 1250 ℃氧化 5 h 后所形成的外氧化膜横截面的 BSE 像. 由图可知, 3 种 Zr 含量合金在氧化 5h 后所形成的氧化膜结构及相组成均相似, 氧化膜厚度分别为 26.5, 24.4 和 21.1 μm, 即氧化膜厚度随着 Zr 含量的增加表现出略微的减小, 表明在氧化时间较短时, Zr 含量对提高 Nb-Ti-Si 基超高温合金抗氧化性能的作用不是很明显. 然而, 在 0Zr 以及 2Zr 合金的氧化膜中存在着数量较多且尺寸较大的孔洞, 而 8Zr 合金的氧化膜中孔洞数量则较少, 尺寸也明显减小, 表明 Zr 的添加确实有利于提高氧化膜的致密性, 原因可能为 0Zr 合金所形成氧化膜的组成相主要为疏松的 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 相, 而 2Zr 合金氧化膜中既有疏松的 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 相, 也有可形成致密氧化膜的 $TiNb_2O_7$ 相, 而 8Zr 合金所形成氧化膜则主要为致密的 $TiNb_2O_7$ 相, 表明 Zr 的添加有利于促进氧化过程中式(1)和(2)所示反应的进行, 从而提高合金氧化膜的致密性.

图 6b, d 和 f 所示分别为 0Zr, 2Zr 和 8Zr 合金在 1250 ℃氧化 5 h 后所形成的内氧化区的 BSE 像. 可

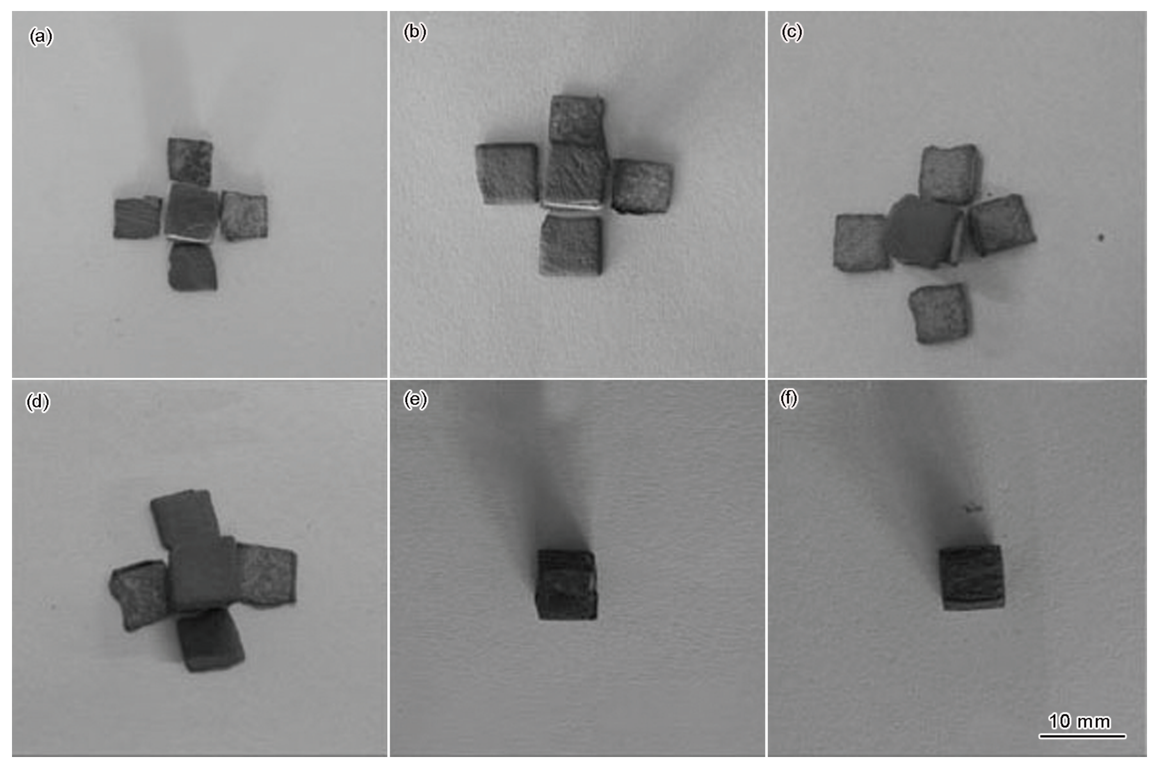
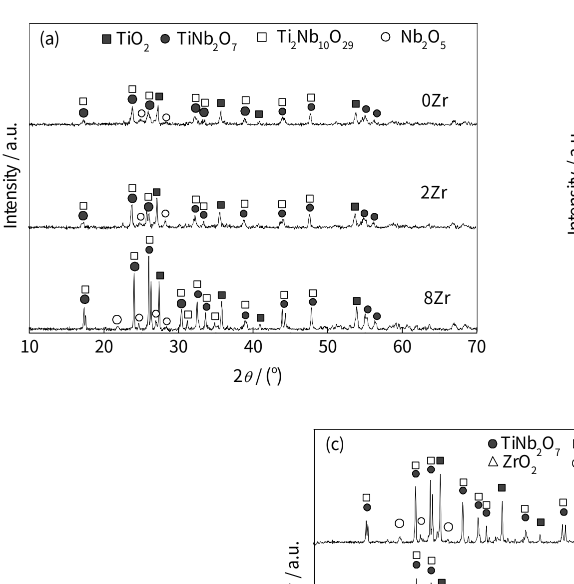
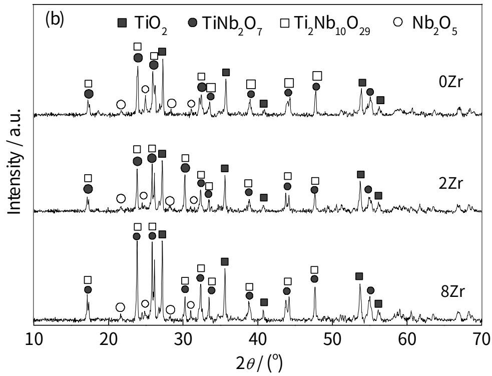


图 4　不同 Zr 含量 Nb-Ti-Si 合金在 1250 ℃氧化 50 h 后的宏观形貌

Fig.4 Macro-morphologies of 0Zr (a), 0.5Zr (b), 1Zr (c), 2Zr (d), 4Zr (e) and 8Zr (f) alloys oxidized at 1250 ℃ for 50 h





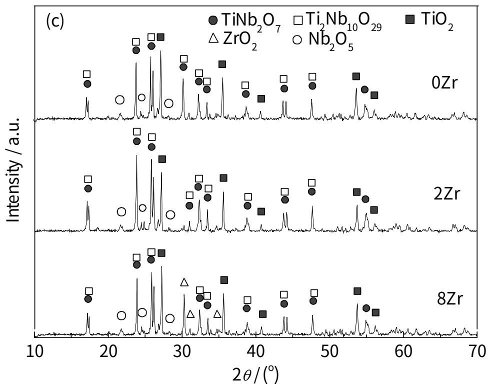


图5 0Zr, 2Zr和8Zr合金在1250 ℃氧化1, 5和20 h后氧化膜的XRD谱

Fig.5 XRD spectra of scales of 0Zr, 2Zr and 8Zr alloys oxidized at 1250 ℃ for 1 h (a), 5 h (b) and 20 h (c)

见, 3种合金内氧化区的氧化产物相似. 其中衬度较深的黑色相为TiO_2, 白色针状或棒状的为HfO_2, 这主要是因为Ti和Hf与氧的亲和力较大, 在氧化过程中会被优先氧化. 另外, 对0Zr, 2Zr和8Zr合金的内氧化区进行EDS分析, 结果如表2所示. 可见, 0Zr合金的内氧化区中Nbss和γ-$(Nb, X)_5Si_3$中的O含量较高, 而8Zr合金内氧化区中Nbss和γ-$(Nb, X)_5Si_3$的O含量较低, 表明Zr含量较高合金的内氧化程度也较轻.

图7为0Zr, 2Zr和8Zr合金在1250 ℃氧化50 h后的XRD谱. 结合EDS分析可知, 0Zr和2Zr合金的氧化膜相组成相似, 主要由$TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, TiO_2和Nb_2O_5组成, 而8Zr合金的氧化膜中还出现了ZrO_2. 定量金相分析发现, 各氧化物的含量会随合金中Zr含量的增加而发生变化. 从该3种合金氧化膜横截面的BSE像(图8)可知, ZrO_2为白色棒状或颗粒状(箭头7), 尺寸约为3~5 μm, 分布在致密的TiO_2(箭头6)和$TiNb_2O_7$(箭头8)相界面处, 但很少有大块状或网状的ZrO_2. 0Zr和2Zr合金的氧化膜厚度分别约为589和554 μm, 差别并不明显, 而8Zr合金的氧化膜厚度为393 μm, 比0Zr和2Zr合金的显著减小, 表明8Zr合金的抗氧化性能明显优于0Zr和2Zr合金. 此外, 0Zr合金所形成的氧化膜中出现明显的平行于氧化膜-基体界面的裂纹, 且存在一些尺寸较大的孔洞, 2Zr合金的氧化膜中没有大裂纹, 但仍有孔洞出现, 而8Zr合金的氧化膜则非常致密, 几乎没有孔洞(图8). 0Zr和2Zr合金氧化膜中出现较多裂纹和孔洞的原因可能是氧化时生成了较多的Nb_2O_5和$Ti_2Nb_{10}O_{29}$. 研究[28]表明, Nb_2O_5是一种非保护性氧化物, 其Pilling-Bedworth Ratio (PBR)值约为2.68, 氧化膜中Nb_2O_5的存在会产生较大的体积膨胀, 从而使得氧化膜的内应力超过氧化膜与基体的结合强度, 导致氧化膜开裂和剥落. 较高Zr含量的添加会加快式(1)和(2)所示反应的进行, 抑制Nb_2O_5和$Ti_2Nb_{10}O_{29}$的形成并促进了TiO_2和$TiNb_2O_7$的生成, 从而有效提高在合金表面所形成氧化膜的致密性.

由图8可见, 0Zr和2Zr合金的氧化膜均为单层结构, 而8Zr合金的氧化膜则明显为多层结构. 8Zr合金氧化膜最外层的厚度约为25 μm, 对该层进行XRD和EDS分析(图7和表3), 结果表明其为TiO_2; 中间层的厚度约为280~300 μm, 主要由$TiNb_2O_7$, TiO_2和ZrO_2组成, 内层的厚度约为65 μm, 其相组成主要为Si的氧化物和$TiNb_2O_7$. 另外, 比较4Zr和8Zr合金的氧化膜, 发现后者的分层结构更明显, 其中

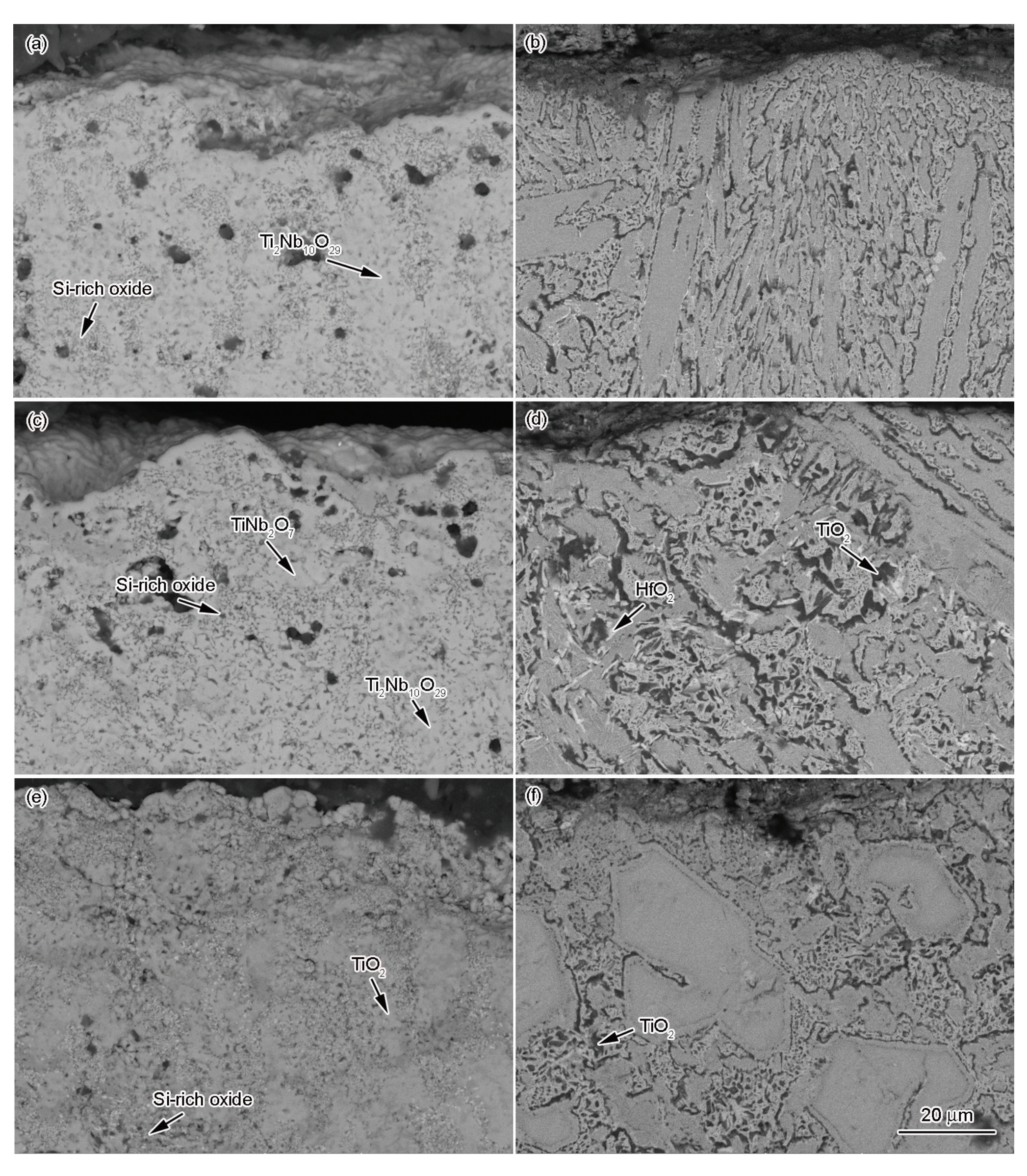


图6 0Zr, 2Zr 和 8Zr 合金经 1250 ℃, 5 h 氧化后氧化膜以及内氧化区横截面的 BSE 像

Fig.6 BSE images of cross-sections of scales (a, c, e) and internal oxidation zones (b, d, f) of 0Zr (a, b), 2Zr (c, d) and 8Zr (e, f) alloys oxidized at 1250 ℃ for 5 h

表2 图6中 0Zr, 2Zr 和 8Zr 合金内氧化区中 Nbss 和 γ-(Nb, $X)_5Si_3$ 的 EDS 成分分析

Table 2 EDS analysis of chemical composition of Nbss and γ-(Nb, $X)_5Si_3$ in internal oxidation zones of 0Zr, 2Zr and 8Zr alloys oxidized at 1250 ℃ for 5 h in Fig.6

(atomic fraction / %)

Alloy	Phase	O	Nb	Ti	Si	Cr	Al	Hf	Zr
0Zr	Nbss	56.6	31.3	8.6	0.1	1.9	1.2	0.3	-
	γ-(Nb, $X)_5Si_3$	20.9	36.1	11.4	26.2	0.8	1.9	2.7	-
2Zr	Nbss	53.0	32.5	10.2	0.1	2.1	1.3	0.3	0.5
	γ-(Nb, $X)_5Si_3$	19.3	31.2	14.5	26.9	1.2	2.0	3.4	1.5
8Zr	Nbss	52.5	31.5	2.4	0.4	4.0	6.8	0.5	1.9
	γ-(Nb, $X)_5Si_3$	14.6	29.1	10.8	29.0	0.3	2.3	2.7	11.2

ZrO_2的含量及尺寸也明显增加. 可见, 氧化膜是否分层以及ZrO_2是否形成均取决于合金中的Zr含量, 较高含量的Zr确实促进了合金在氧化过程中Ti的选择性氧化, 形成致密的外层氧化膜从而抑制

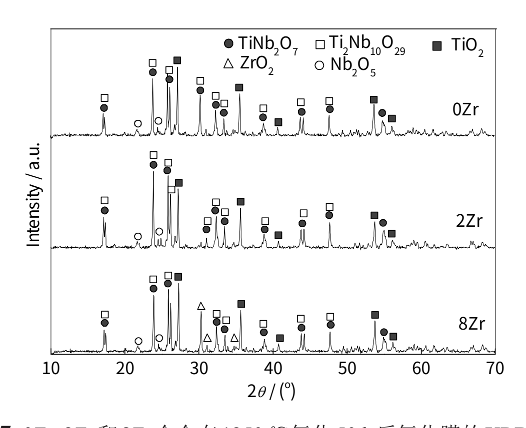


图7 0Zr, 2Zr和8Zr合金在1250 ℃氧化50 h后氧化膜的XRD谱

Fig.7 XRD spectra of scales of 0Zr, 2Zr and 8Zr alloys oxidized at 1250 ℃ for 50 h

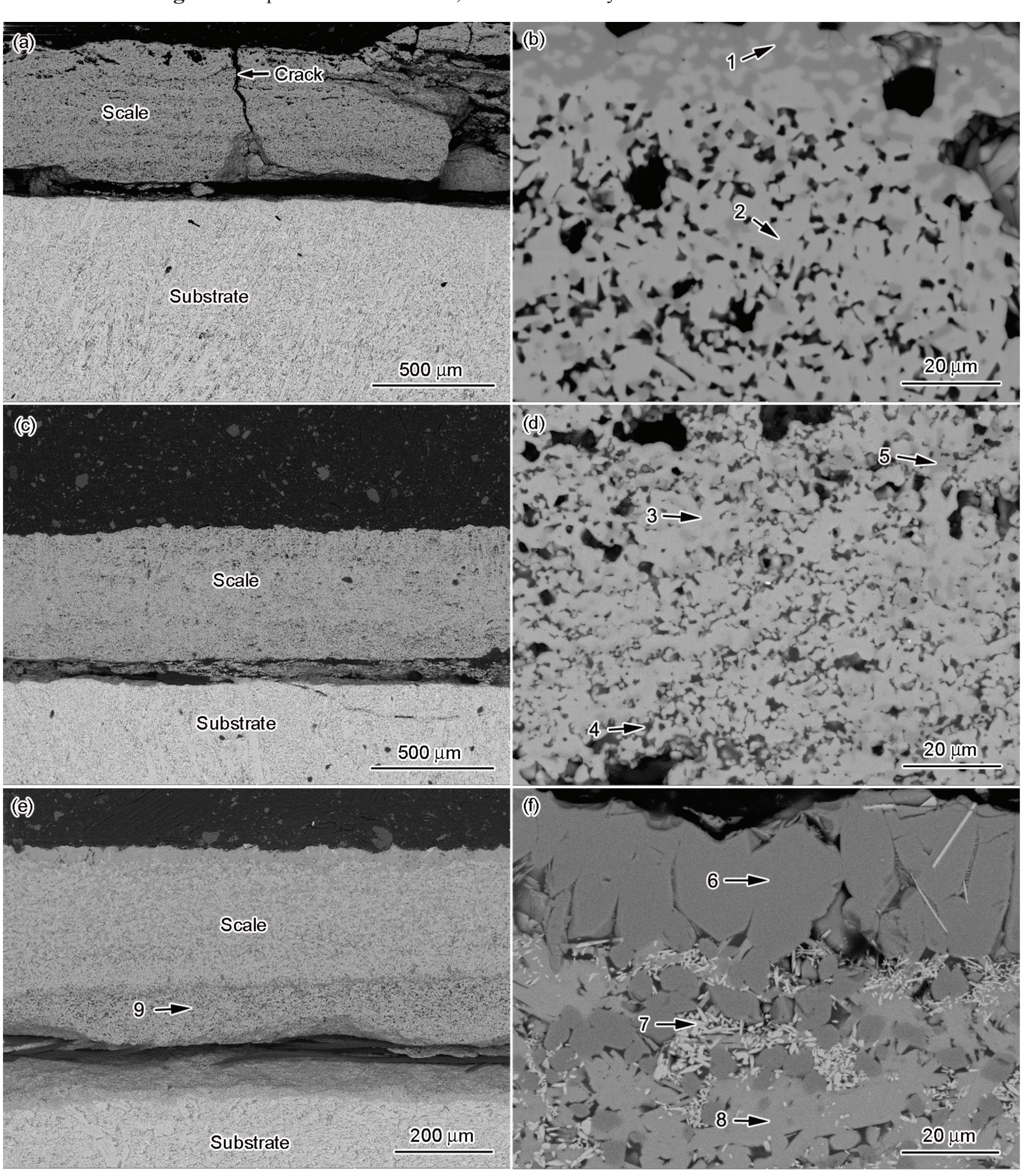


图8 0Zr, 2Zr和8Zr合金经1250 ℃, 50 h氧化后氧化膜横截面的BSE像

Fig.8 BSE images of cross-sections of scales of 0Zr (a, b), 2Zr (c, d) and 8Zr (e, f) alloys after oxidation at 1250 ℃ for 50 h at low (a, c, e) and high (b, d , f) magnification

表 3 0Zr, 2Zr 和 8Zr 合金在 1250 ℃氧化 50 h 所形成的氧化膜和内氧化区中各相的 EDS 成分分析

Table 3 EDS analysis of chemical compositions of phases in scales and internal oxidation zones of 0Zr, 2Zr and 8Zr alloys oxidized at 1250 ℃ for 50 h corresponding to points 1~9 in Fig.8

(atomic fraction / %)

Alloy	Point	Phase	O	Nb	Ti	Si	Al	Cr	Hf	Zr
0Zr	1	Ti-rich oxide	73.7	9.0	9.4	1.5	1.4	3.9	1.1	–
	2	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	75.4	16.5	4.4	2.2	0.5	0.3	0.7	–
2Zr	3	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	69.6	21.2	6.3	0.1	0.5	0.6	0.7	1.0
	4	Si-rich oxide	74.3	9.8	2.8	11.6	0.3	0.2	0.5	0.5
	5	Ti-rich oxide	67.4	9.8	12.6	0.5	2.1	5.4	1.3	0.9
8Zr	6	TiO_2	71.7	8.1	11.6	0.1	1.0	5.0	0.6	1.9
	7	ZrO_2	72.6	6.2	1.0	5.7	0.9	0.2	2.8	10.6
	8	$TiNb_2O_7$	72.4	15.4	9.5	0.1	0.4	0.1	0.5	1.6
	9	Si-rich oxide	73.4	4.5	1.4	17.9	2.0	0.2	0.1	0.5

了氧的进一步向内扩散, 有效提高合金的抗氧化性能. Lee 和 Woo[29]研究 TiAl-W 合金高温氧化行为时也发现, Zr 能促进其他氧化物和氮化物的形成, 从而改变合金的抗氧化性能. 0Zr, 2Zr 和 8Zr 合金在氧化较短时间(1 和 5 h)后氧化膜的组成相和组织形貌均无明显区别, 但当氧化时间延长到 50 h 时, 3 种合金的氧化膜与基体的粘附性, 氧化膜的厚度和结构均有明显差别, 表明 Zr 对 Nb-Ti-Si 基超高温合金抗氧化性能的作用在氧化后期体现的更明显.

3 结论

(1) 电弧熔炼态下, Nb-22Ti-15Si-5Cr-3Hf-3Al-xZr (x=0, 0.5, 1, 2, 4, 8) 合金均由 γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ 和 Nbss 相组成. 但随着 Zr 含量的增加, 合金中初生 γ-(Nb, X)$_5$Si$_3$ 的含量增加, 尺寸增大. Zr 具有明显的固溶倾向, 主要固溶于硅化物中取代 Nb 原子的位置.

(2) 不同 Zr 含量合金在 1250 ℃的氧化动力学曲线均为抛物线规律. 添加 Zr 提高了 Nb-Ti-Si 基合金的抗氧化性能, 减缓合金的氧化速率, 这是因为添加 Zr 促进合金在氧化时生成了较稳定的氧化产物 $TiNb_2O_7$ 和 TiO_2, 减少了氧化膜中 Nb_2O_5 和 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的含量, 从而提高了氧化膜的致密性.

(3) 经过 1250 ℃, 50 h 氧化后, 4Zr 和 8Zr 合金的氧化膜未发生剥落, 且具有分层结构: 最外层为致密的单相 TiO_2 层, 中间层主要由 ZrO_2, TiO_2 和 $TiNb_2O_7$ 组成, 内层则主要为 Si 的氧化物和 $TiNb_2O_7$, 且氧化膜与基体保持完整结合.

参考文献

[1] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 3801

[2] Grammenos I, Tsakiropoulos P. *Intermetallics*, 2010; 18: 242

[3] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, Subramanian P R. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 2043

[4] Wu C L, Zhou L Z, Guo J T. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 1061
(伍春兰, 周兰章, 郭建亭. 金属学报, 2006; 42: 1061)

[5] Kang Y W, Qu S Y, Song J X, Han Y F. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 593
(康永旺, 曲士昱, 宋尽霞, 韩雅芳. 金属学报, 2008; 44: 593)

[6] Jia L N, Gao M, Ge J R, Zheng L J, Sha J B, Zhang H. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 88
(贾丽娜, 高 明, 盖京茹, 郑立静, 沙江波, 张 虎. 金属学报, 2011; 47: 88)

[7] Wang J, Guo X P, Guo J M. *Chin J Aeronaut*, 2009; 22: 544

[8] Zhang S, Guo X P. *Intermetallics*, 2015; 57: 83

[9] Xiong B W, Cai C C, Wan H, Zheng Y H. *J Alloys Compd*, 2009; 486: 330

[10] Guo J M, Guo X P, Song S G. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 574
(郭金明, 郭喜平, 宋曙光. 金属学报, 2008; 44: 574)

[11] Zelenitsas K, Tsakiropoulos P. *Mater Sci Eng*, 2006; A416: 269

[12] Geng J, Tsakiropoulos P, Shao G S. *Mater Sci Eng*, 2006; A441: 26

[13] Li Z F, Tsakiropoulos P. *Intermetallics*, 2012; 26: 18

[14] Wang L G, Jia L N, Cui R J, Zheng L J, Zhang H. *Chin J Aeronaut*, 2012; 25: 292

[15] Grammenos I, Tsakiropoulos P. *Intermetallics*, 2011; 19: 1612

[16] Geng J, Tsakiropoulos P. *Intermetallics*, 2007; 15: 382

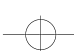
[17] Behrani V, Thom A J, Kramer M J, Akinc M. *Intermetallics*, 2006; 14: 24

[18] Vellios N, Tsakiropoulos P. *Intermetallics*, 2010; 18: 1729

[19] Vellios N, Tsakiropoulos P. *Intermetallics*, 2007; 15: 1518

[20] Yuan W H, Liang Z Y. *Mater Des*, 2011; 32: 4195

[21] Mousa M, Wanderka N, Timpel M, Singh S, Krüger M, Heilmaier M, Banhart J. *Ultramicroscopy*, 2011; 111: 706



[22] Gorr B, Wang L, Burk S, Azim M, Majumdar S, Christ H J, Mukherji D, Rösler J, Schliephake D, Heilmaier M. *Intermetallics*, 2014; 48: 34

[23] Yu Q H, Zhou C G, Zhang H Y, Zhao F. *J Eur Ceram Soc*, 2010; 30: 889

[24] Li X, Guo X P, Qiao Y Q. *Oxid Met*, 2015; 83: 253

[25] Li X, Guo X P. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1394
(李 轩, 郭喜平. 金属学报, 2012; 48: 1394)

[26] Tian Y X, Guo J T, Sheng L Y, Cheng G M, Zhou L Z, He L L, Ye H Q. *Intermetallics*, 2008; 16: 807

[27] Li X F, Guo X P. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 853
(李小飞, 郭喜平. 金属学报, 2013; 49: 853)

[28] Liu A Q, Sun L, Li S S, Han Y F. *J Rare Earth*, 2007; 25: 474

[29] Lee D B, Woo S W. *Intermetallics*, 2005; 13: 169

(责任编辑:罗艳芬)

